

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平7-247180

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 4 B 38/00

G 0 1 N 30/48

識別記号

3 0 1 Z

C

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-69974

(22)出願日

平成6年(1994)3月14日

(71)出願人 593028850

曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23

(71)出願人 593028861

中西 和樹

滋賀県大津市坂本3丁目13-24

(72)発明者 曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23

(72)発明者 中西 和樹

滋賀県大津市坂本3丁目13-24

(74)代理人 弁理士 矢野 正行

(54)【発明の名称】 有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法

(57)【要約】

【目的】既成多孔質体への2次的なシランカップリング法による耐久性の低い有機官能基ではなく、制御された多孔構造と安定な有機官能基の導入を一段階の反応で可能とする、無機系多孔質体の製造方法を確立する。

【構成】少なくとも1個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基とを含む有機金属化合物を、加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行った後、ゲル中の不要物質を除去し、加熱することを特徴とする有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基とを含む有機金属化合物を、加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行った後、ゲル中の不要物質を除去し、加熱することを特徴とする有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 2】 ゲルが、平均直径 100 ナノメートル以上の 3 次元網目状に連続した溶媒に富む溶媒リッチ相と無機物質に富む表面に細孔を有する骨格相とからなる請求項 1 に記載の有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 3】 非加水分解性の有機官能基が、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、アリル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フェニル基、3-グリシドキシブロピル基、3-アミノブロピル基、オクタデシル基及びトリフルオロメチル基のいずれかである請求項 1 又は 2 に記載の有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 4】 加水分解性の官能基が、クロル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基のいずれかである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 5】 反応溶液中に有機金属化合物の他に、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミドもしくはN,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、メチルアルコール等の 1 価アルコール並びにエチレングリコールもしくはグリセリン等の多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種以上の極性物質を共存させる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 6】 反応溶液中に有機金属化合物の他に、更にポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩もしくはカリウム塩等の高分子金属塩、ポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸等の高分子酸、ポリアリルアミンもしくはポリエチレンイミン等の高分子塩並びにポリエチレンオキシドもしくはポリビニルビロリドン等の中性高分子から選ばれる 1 種以上の有機高分子を共存させる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は有機官能基をその細孔表面に結合した無機多孔質材料の製造方法に関する。この発明の製造方法は、クロマトグラフィー用充填剤や、血液分離用多孔質体、水・油分離用多孔質体あるいは酵素担体用多孔質体の製造に好適に利用される。

【0002】

【従来の技術】 この種の多孔質体としては、スチレン・

ジビニルベンゼン共重合体等の有機ポリマーよりもとのと、シリカゲル等の無機系充填剤を筒内に充填したものが知られている。有機系の材質で構成されたものは、低強度のために耐圧性が低い、溶媒により膨潤・収縮してしまう、加熱殺菌不可能である等の難点がある。従つて、こうした難点がない無機系のもの、特にシリカゲルが、汎用されている。

【0003】 一般に無機系多孔質体は、粉末焼結法などの物理的方法ないしは液相反応であるゾルーゲル法によって作製される。ゾルーゲル法とは、重合可能な低分子化合物を生成し、最終的に凝集体や重合体を得る方法一般のことを指す。例えば、金属アルコキシドの加水分解のほか、金属塩化物の加水分解、カルボキシル基、 β -ジケトンのような加水分解性の官能基を持つ金属塩あるいは配位化合物の加水分解、金属アミン類の加水分解が挙げられる。

【0004】 クロマトグラフィー用担体は、非常に化学的性質の似た物質の混合物を、担体への親和性の違いを利用して分離する必要上、多くの場合多孔体の表面がそのまま利用されるのではなく、適当な有機官能基で修飾される。シリカ等の無機多孔質体表面に有機系の官能基を導入する方法としては、まず粉末焼結法などによって得られる無機系多孔質体に、珪素原子 1 個あたり 2 ないし 3 個の加水分解可能な官能基を持ち同じく 1 ないし 2 個の有機官能基を持つ、いわゆるシランカップリング試薬を反応させ、無機多孔質体表面において金属-酸素-珪素結合を介して有機官能基を結合させることが広く行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、多孔質体表面へのシランカップリング試薬の反応によって導入される有機系官能基は、導入効率が処理前の多孔質体表面の水酸基の密度や化学的状態に依存したり、うまく導入できたものも酸性溶液に触れると加水分解を受けて表面から離脱し易いなどの欠点を持つ。したがって、より安定な化学結合によって表面と官能基が結合した多孔質体が有望されている。

【0006】 また、粉末焼結法による多孔質体は、細孔構造が不均質である。特に粉末の結合部は一種の粒界であって粉末本体と化学組成が異なる。このため、それに対するシランカップリング処理は、反応効率を高めるたり、多孔質体内部表面を均質に反応させたりすることが一般に困難である。

【0007】 そこで本発明者等が研究したところ、まず金属・炭素結合を介して少なくとも 1 個の有機官能基を含む金属アルコキシドを加水分解・重合して約 100 ナノメートル以上の巨大空孔となる溶媒リッチ相を持つゲルをゾルーゲル法によって作製し、そのパルク状ゲルを粉碎せずに注意深く溶媒相を除去することにより、3 次元網目状に連続した狭い孔径分布を持つ巨大空孔の内壁

に、有機官能基が結合した多孔質体を調製することができることが分かった。

【0008】この発明はこのような知見に基づいてなされたものである。その目的は、既成多孔質体への2次的なシランカップリング法による耐久性の低い有機官能基ではなく、制御された多孔構造と安定な有機官能基の導入を一段階の反応で可能とする、無機系多孔質体の製造方法を確立することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】その目的を達成するため、本発明の有機官能基の結合した無機系多孔質体の製造方法は、少なくとも1個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基とを含む有機金属化合物を、加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行った後、ゲル中の不要物質を除去し、加熱することを特徴とする。

【0010】ここで望ましいのは、ゲルを、平均直径100ナノメートル以上の3次元網目状に連続した溶媒に富む溶媒リッチ相と無機物質に富む表面に細孔を有する骨格相とからなるものとする場合である。無機物質とは、例えば有機金属化合物としての珪素アルコキシドを加水分解して得られるシリカSiO₂である。

【0011】有機官能基としては、炭化水素鎖、または、それに酸素、窒素もしくはハロゲンを含むものが挙げられる。炭化水素鎖の構造は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、また、飽和および不飽和のいずれでもよい。例えば、有機金属化合物として上記珪素アルコキシドを用いる場合、炭素・珪素結合を介して珪素に直接結合した有機官能基として、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フェニル基、3-グリシドキシプロピル基、3-アミノプロピル基、オクタデシル基、トリフルオロメチル基が挙げられる。

【0012】加水分解性の官能基としては、クロル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、さらにこれらを適宜重合させて酸化物含量を上げたものが挙げられる。

【0013】ゲル中の不要物質とは、溶媒、触媒等を指し、通常、加熱乾燥によって除去される。従って、「除去」工程と「加熱」工程とは、明確に区別されるものではなく、「加熱」が「除去」を兼ねる单一工程であってよい。ただし、ゲルのような柔らかい材料は一度乾燥すると、微細な孔がつぶれるなどの不可逆な変化を起こし得るため、溶媒置換のなどの手法によって、ゲルは

「湿潤状態」に保ったまま、一旦、触媒や他の共存物質を無害な物質と置き換えることがある。従って、こういうときは、「除去」工程と「加熱」工程とが、区別される。溶媒置換操作としては、バルク状ゲルを水・アルコールの混合溶液にくり返し浸漬する、または、アンモニ

ア水溶液に繰り返し浸漬する等が挙げられる。

【0014】本発明において最も効率的に細孔構造を制御することができる無機多孔質の作製法としては、珪素・炭素結合を介して少なくとも1個の有機官能基を含む珪素アルコキシドを出発原料とし、適当な共存物質を原料に添加して、巨大空孔となる溶媒リッチ相と骨格となるシリカゲル相を持つ構造を生じせしめる、ゾルゲル法を挙げることができる。

【0015】適当な共存物質とは、ゾルゲル転移と相分離過程とを同時に誘起する働きをもつ物質であり、これによって溶媒リッチ相と骨格相とに分離すると同時にゲル化する。共存物質としてはホルムアミドのような極性の高い有機溶媒や、ポリエチレンオキシドあるいはポリアクリル酸のように反応系の溶媒に溶ける高分子が望ましい。これらは、相分離を誘起しやすいからである。特にホルムアミドは、溶媒相の極性を高めるほかに、徐々に加水分解を受けて溶媒のpHを上昇させ、無機成分の重合反応を加速してゾルゲル転移を早く起こす作用もあるので、本プロセスには好適に使用される。

【0016】そのほかの極性溶媒としては、水・アルコール系に均一に溶解するものであればよく、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類を挙げることができる。

【0017】ただし、アルコールは、極性が高いが、アルコキシドの加水分解を押さえる働きがあるため、原料の有機金属化合物としてアルコキシドを選択したときに単独で共存物質に用いるには不適当なことが多い。

【0018】共存物質としての高分子は、水溶性有機高分子であって、且つ珪素アルコキシド等の金属アルコキシドの加水分解によって生成する、アルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであれば良い。具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、ポリアクリル酸と同様に高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリメタクリル酸、高分子塩基であって水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンまたはポリエチレンイミン、中性高分子であって側鎖にγラクトン環を有するポリビニルピロリドン等が好適である。また、加水分解反応の触媒としては、種々の酸または塩基を用いることができるが、酸触媒を用いるほうが均一性の高い試料を作製しやすい。

【0019】

【作用】ホルムアミドあるいは水溶性高分子等の共存物質を酸性水溶液に溶かし、それに金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と加水分解性の官能基を有する有機金属化合物を添加して加水分解反応を行う。なお、共存物質が高分子成分の場合、混合時から均一状態になるまでに長時間を要するため、あらかじめ

溶媒に高分子を溶解あるいは分散させておくのが望ましい、ホルムアミドなどの低分子成分のみを共存物質として含む系の場合にはその必要がないので、共存物質及び有機金属化合物を同時に混合して、加水分解してもよい。

【0020】そうすると、系のゾルーゲル転移と重合反応に起因する溶媒相とゲル構成成分との相分離がほぼ同時に起こるような原料組成・温度を選んだ場合にのみ、溶媒リッチ相と骨格相とに分離したゲルが生成する。

【0021】「ゾルーゲル転移と相分離がほぼ同時に起こるような原料組成・温度」の一般的な範囲は定かでないが、高分子成分を用いる場合と、極性溶媒のみを用いる場合に大別すると、およそ次のような範囲となる。高分子成分を用いる場合、重量基準で、高分子成分0~30%、金属アルコキシド20~70%、溶媒0~60%、加水分解のための水（触媒を含む）5~50%の組成とし、0°C程度から、溶媒相の沸点程度までの温度で反応させる。極性溶媒のみを用いる場合、重量基準で、金属アルコキシド20~50%、溶媒0~60%、加水分解のための水5~50%の組成とし、0°C程度から、溶媒相の沸点程度までの温度で反応させる。

【0022】有機金属化合物に含まれる有機官能基の極性が低い場合には、系がゾルーゲル転移に至るまでに相分離が起こりやすい。このような場合、溶媒相の極性を下げたり、共存物質としての高分子の分子量あるいは添加量を調節することによって、相分離の起こる時期を遅らせるのが望ましい。

【0023】また、有機官能基中にカルボキシル基あるいはアミノ基のような、酸性あるいは塩基性の基が含まれる場合には、局所的なpH変化によって不均一なゲル形成反応が起こることを防ぐために、通常の加水分解条件よりも酸あるいは塩基触媒の量を加減するのが望ましい。すなわち、例えば、塩基性の有機官能基を含む有機金属化合物に対しては、加水分解の触媒としてかなり多い酸を使って、全体の反応が酸性条件下で進むようになるとよい。

【0024】有機官能基を含む有機金属化合物の加水分解・重合反応が遅いために、相分離がゾルーゲル転移よりもはるかに早く起こってしまう場合には、加水分解性の官能基をより多く含む有機金属化合物を混合してゾルーゲル転移を早めることにより、100ナノメートル以上の3次元網目状に連続したゲル骨格相と溶媒相とからなる構造を作製することができる。

【0025】上記の連続したゲル骨格相と溶媒相とからなる構造を持つゲルは、溶媒を蒸発させることによって収縮を伴って乾燥し、乾燥ゲルとなる。この乾燥ゲル中には、出発溶液中の共存物質が残存する可能性があるので、有機官能基が分解されないような適当な温度および雰囲気下で熱処理を行い、共存物質のみを揮発・分解することによって、目的の無機系多孔質体を得ることがで

きる。

【0026】ただし、硫酸根や硝酸根などの無機系結晶は、有機官能基の分解温度よりも高温でなければ分解・揮発しない。従って、このような場合、既述の溶媒置換法によって、一旦触媒や共存物質等の不要物質を除去した後、加熱乾燥する必要がある。

【0027】

【実施例】

一実施例1-

有機金属化合物としてのメチルトリメトキシシラン、共存物質としてのホルムアミドおよび触媒としての1 mol / 1硝酸水溶液をモル比で1 : 2.5 : 2.8の割合で混合し均一溶液を得た後、密閉容器中40°Cに静置したところ、約15時間後にゲル化した。これらのゲルを更に1日熟成させ、その後、溶媒を蒸発させて除去した。得られた乾燥ゲルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察しおよび水銀圧入法で測定したところ、平均孔径10 μmの3次元網目状に連続したゲル骨格と空孔が観察された。図1に、水銀圧入法による空孔分布を示す。実線が累積空孔容積を、破線が微分空孔容積を表す。

【0028】また、密閉容器中での静置温度を60°Cとした以外は上記と同一条件で乾燥ゲルを製造した。ゲル化に要した時間は5時間であった。得られた乾燥ゲルをSEMで観察し、および水銀圧入法で測定したところ、平均孔径2 μmの3次元網目状に連続したゲル骨格と空孔が観察された。図1に、水銀圧入法による空孔分布を示す。実線が累積空孔容積を、破線が微分空孔容積を表す。

【0029】次に、このようにして得られた乾燥ゲルを100°C/minの昇温速度で加熱して重量変化を観察したところ、いずれも400°C以上の温度領域において、図2にみられるようなメチル基の分解・脱離による重量減少が認められた。図2は、反応温度60°Cで得られた乾燥ゲルの熱重量測定結果である。従って、本例で得られた乾燥ゲルは、有機官能基としてメチル基を含む無機系多孔質体であることが判った。また、反応温度を制御することにより、平均孔径を制御できることも判った。

【0030】一実施例2-

有機金属化合物としてのビニルトリメトキシシラン、共存物質としてのホルムアミドおよび触媒としての1 mol / 1硝酸水溶液をモル比で1 : 0.5 : 2.0の割合で混合し均一溶液を得た後、密閉容器中60°Cに静置したところ約10時間後にゲル化した。このゲルを更に2日熟成させ、その後、溶媒を蒸発させて除去した。得られた乾燥ゲルをSEMで観察したところ、数百μmの独立した気孔を持つ構造が観察された。

【0031】また、上記組成に共存物質としてのメタノールをビニルトリメトキシシランに対してモル比で1あるいは2添加した組成で均一溶液を得た以外は上記と同一条件で乾燥ゲルを製造した。ゲル化に要した時間は、

メタノールのモル比が1のとき約12時間、同モル比が2のとき約15時間であった。得られた乾燥ゲルをSEMで観察しおよび水銀圧入法で測定したところ、それぞれ平均孔径0.5μmあるいは10μmの3次元網目状に連続したゲル骨格と空孔が観察された。

【0032】さらに、このようにして得られた乾燥ゲルを100°C/minの昇温速度で加熱して重量変化を観察したところ、300°C以上の温度領域において、ビニル基の分解・脱離による重量減少が認められた。従って、本例で得られた乾燥ゲルは、有機官能基としてビニル基を含む無機系多孔質体であることが判った。また、共存物質の種類と量を制御することにより、平均孔径を制御できることも判った。

【0033】－実施例3－

有機金属化合物としてのメチルトリメトキシシラン、共存物質としての分子量1万のポリエチレンオキシドおよび触媒としての1mol/1硝酸水溶液をモル比で1:0.5:2.5の割合で混合し均一溶液を得た後、密閉容器中40°Cに静置したところ約15時間後にゲル化した。このゲルを更に1日熟成させ、その後、溶媒を蒸発させて除去した。得られた乾燥ゲルをSEMで観察したところ、平均孔径5μmの3次元網目状に連続したゲル骨格と空孔が観察された。

【0034】さらに、このようにして得られた乾燥ゲルを100°C/minの昇温速度で加熱して重量変化を観察したところ、400°C以上の温度領域において、メチル基の分解・脱離による重量減少が認められた。従って、本例で得られた乾燥ゲルは、有機官能基としてメチル基を含む無機系多孔質体であることが判った。ま

【0035】－実施例4－

テトラエトキシシラン、有機金属化合物としての3-アミノプロピルトリエトキシシラン、共存物質としての分子量10万のポリエチレンオキシドおよび触媒としての3mol/1硝酸水溶液をモル比で1:0.2:0.2:10の割合で混合し均一溶液を得た後、密閉容器中40°Cに静

置したところ約8時間後にゲル化した。このゲルを更に1日熟成させ、その後溶媒を蒸発させて除去した。得られた乾燥ゲルをSEMで観察したところ、平均孔径5μmの3次元網目状に連続したゲル骨格と空孔が観察された。

【0036】さらに、このようにして得られた乾燥ゲルを100°C/minの昇温速度で加熱して重量変化を観察したところ、400°C以上の温度領域において、3-アミノプロピル基の分解・脱離による重量減少が認められた。従って、本例で得られた乾燥ゲルは、有機官能基として3-アミノプロピル基を含む無機系多孔質体であることが判った。

【0037】なお、原料中、テトラエトキシシランは、有機金属化合物としての3-アミノプロピルトリエトキシシランの加水分解・重合反応速度が遅いために、加えられたものである。すなわち、この添加によって、相分離がゾル-ゲル転移よりもはるかに早く起こるという事態を防ぎ、両現象を同時進行させることができるのである。また、3-アミノプロピルトリエトキシシランは、塩基性の基を含んでおり、局所的なpH変化によって不均一なゲル形成反応が起りやすい。そこで、これを防ぐために、通常の加水分解条件よりも酸触媒の量を多くしたのである。

【0038】

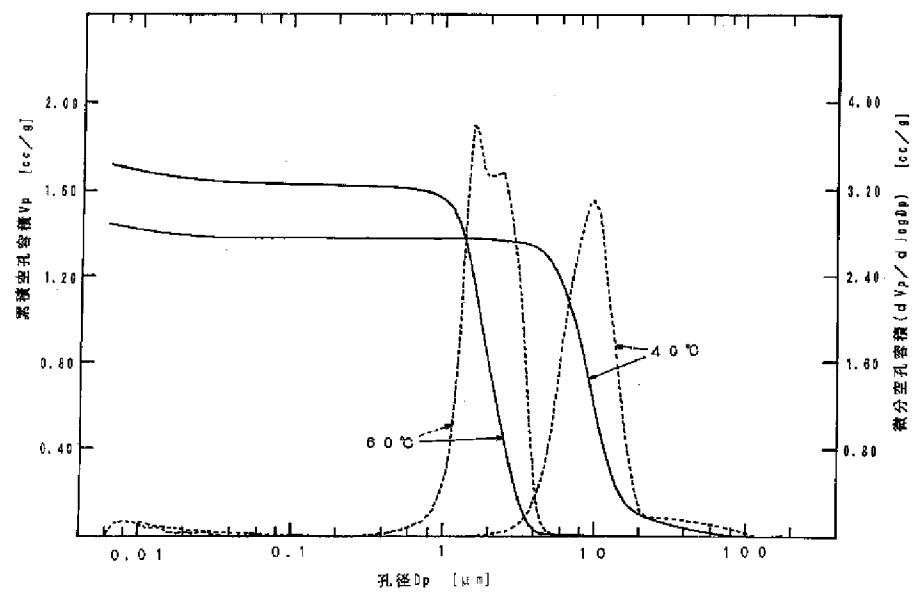
【発明の効果】以上のように本発明によれば、100ナノメートル以上の3次元網目状に連続した孔を有し、なおかつその表面に金属・炭素結合によって金属と強固に結合した有機官能基を有する無機系多孔質体を容易に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた無機系多孔質体の空孔分布を水銀圧入法により測定した結果を示すグラフである。実線が累積空孔容積を、破線が微分空孔容積を表す。

【図2】実施例1で得られた有機官能基を持つ無機系多孔質体の熱重量測定の結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】

